

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005133

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-088290
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 8 2 9 0

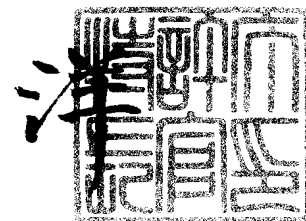
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 8 8 2 9 0
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	113MS0581
【提出日】	平成16年 3月25日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01L 35/00
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
【氏名】	舟橋 良次
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
【氏名】	三原 敏行
【特許出願人】	
【識別番号】	301021533
【氏名又は名称】	独立行政法人産業技術総合研究所
【代表者】	理事長 吉川 弘之
【連絡先】	072-751-9681
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

電気絶縁性基板上に形成された p 型熱電変換材料の薄膜と n 型熱電変換材料の薄膜を電氣的に接続してなる熱電変換素子であって、

該 p 型熱電変換材料が、一般式： $C a_a A_b C o_4 O_c$ （式中、A は、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Y およびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $2.2 \leq a \leq 3.6$ ； $0 \leq b \leq 0.8$ ； $8 \leq c \leq 10$ である。）で表される複合酸化物、及び一般式： $B i_d P b_e M_f C o_2 O_g$ （式中、M は、Sr、Ca 及び Ba からなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $1.8 \leq d \leq 2.2$ ； $0 \leq e \leq 0.4$ ； $1.8 \leq f \leq 2.2$ ； $8 \leq g \leq 10$ である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物であり、

該 n 型熱電変換材料が、一般式： $L n_x M_y N i O_z$ （式中、Ln は、ランタノイド元素であり、M は、Na、K、Sr、Ca 及び Bi からなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ ； $0 \leq y \leq 0.5$ ； $2.7 \leq z \leq 3.3$ である。）で表される複合酸化物、一般式： $(L n_p R_q)_2 N i O_r$ （式中、Ln はランタノイド元素であり、R は、Na、K、Sr、Ca 及び Bi からなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、 $0.5 \leq p \leq 1.2$ ； $0 \leq q \leq 0.5$ ； $3.6 \leq r \leq 4.4$ である。）で表される複合酸化物、及び一般式： $L n_s M^1_t N i_u M^2_v O_w$ （式中、Ln はランタノイド元素であり、 M^1 は Na、K、Sr、Ca、Bi 及び Nd からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 及び Cu からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.5 \leq s \leq 1.2$ ； $0 \leq t \leq 0.5$ ； $0.5 \leq u \leq 1.2$ ； $0.01 \leq v \leq 0.5$ ； $2.8 \leq w \leq 3.2$ である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物であることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項 2】

p 型熱電変換材料の薄膜と n 型熱電変換材料の薄膜を電氣的に接続する方法が、p 型熱電変換材料薄膜の一端と n 型熱電変換材料薄膜の一端を直接接触させる方法、p 型熱電変換材料薄膜の一端と n 型熱電変換材料薄膜の一端を導電性材料を介して接触させる方法、又は p 型熱電変換材料薄膜の一端と n 型熱電変換材料薄膜の一端を直接接触させ、該接触部分を導電性材料で被覆する方法である

請求項 1 に記載の熱電変換素子。

【請求項 3】

p 型熱電変換材料の薄膜と n 型熱電変換材料の薄膜が、電気絶縁性基板の同一面又は異なる面に形成されたものである請求項 1 又は 2 に記載の熱電変換材料。

【請求項 4】

293 K～1073 K の温度範囲において、熱起電力が $60 \mu V/K$ 以上である請求項 1～3 のいずれかに記載の熱電変換素子。

【請求項 5】

293 K～1073 K の温度範囲において、電気抵抗が $1 K\Omega$ 以下である請求項 1～4 のいずれかに記載の熱電変換素子。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載された熱電変換素子を複数個用い、一個の熱電変換素子の p 型熱電変換材料の未接合の端部を、他の熱電変換素子の n 型熱電変換材料の未接合の端部に接続する方法で複数の熱電変換素子を直列に接続してなる熱電変換モジュール。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の熱電発電モジュールの一端を高温部に配置し、他端を低温部に配置することを特徴とする熱電変換方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換素子及び熱電変換モジュール

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電変換素子、熱電変換モジュール及び熱電変換方法に関する。

【背景技術】

【0002】

我が国では、一次供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率は30%程度であり、約70%ものエネルギーを熱として大気中に廃棄している。また、工場、ごみ焼却場などにおいて燃焼により生ずる熱も、他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように我々人類は、非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

【0003】

エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用することが有効である。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換は効果的な手段と考えられる。熱電変換とはゼーベック効果を利用したものであり、熱電変換材料の両端に温度差をつけることで電位差を生じさせ、発電を行うエネルギー変換法である。

【0004】

このような熱電変換を利用する発電、即ち、熱電発電では、熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に配置し、もう一端を大気中に配置して、両端に外部抵抗を接続するだけで電気が得られ、一般の発電に必要なモーターやタービン等の可動装置は全く必要ない。このためコストも安く、燃焼等によるガスの排出も無く、熱電変換材料が劣化するまで継続的に発電を行うことができる。また熱電発電は高出力密度での発電が可能であるため、発電器（モジュール）そのものが小型、軽量化でき携帯電話やノート型パソコン等の移動用電源としても用いることが可能である。

【0005】

この様に、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担うと期待されている。熱電発電を実現するためには、高い変換効率を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料により構成される熱電変換モジュールが必要となる。

【0006】

これまでに高温・空気中で優れた熱電性能を示す物質として、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 等の CoO_2 系層状酸化物が報告されており、熱電変換材料についての開発は、進行しつつある（例えば、下記非特許文献1参照）。

【0007】

しかしながら、熱電変換材料を用いて効率の良い熱電発電を実現するために必要となる熱電変換モジュール、すなわち発電器の開発が遅れているのが現状である。

【非特許文献1】 R. Funahashiら、Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1127 (2000)。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、熱電発電を実現するために必要な高い変換効率を有し、且つ熱的安定性、化学的耐久性等に優れた熱電変換素子及び熱電変換モジュールを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、特定の複合酸化物からなるp型熱電変換材料とn型熱電変換材料の薄膜を電気絶縁性基板上に形成し、p型熱電変換材料の一端とn型熱電変換材料の一端を電氣的に接続することによって得られる素子は、高い変換効率と良好な導電性を有し、且つ熱的安定性、化学的耐久性等も

良好であり、熱電変換素子として優れた性能を発揮し得るものであることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明は、下記の熱電変換素子、熱電変換モジュール及び熱電変換方法を提供するものである。

1. 電気絶縁性基板上に形成されたp型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜を電氣的に接続してなる熱電変換素子であって、

該p型熱電変換材料が、一般式： $C a_d A_b C o_4 O_c$ （式中、Aは、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $2.2 \leq a \leq 3.6$ ； $0 \leq b \leq 0.8$ ； $8 \leq c \leq 10$ である。）で表される複合酸化物、及び一般式： $B i_d P b_e M_f C o_2 O_g$ （式中、Mは、Sr、Ca及びBaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $1.8 \leq d \leq 2.2$ ； $0 \leq e \leq 0.4$ ； $1.8 \leq f \leq 2.2$ ； $8 \leq g \leq 10$ である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物であり、

該n型熱電変換材料が、一般式： $L n_x M_y N i O_z$ （式中、Lnは、ランタノイド元素であり、Mは、Na、K、Sr、Ca及びBiからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ ； $0 \leq y \leq 0.5$ ； $2.7 \leq z \leq 3.3$ である。）で表される複合酸化物、一般式： $(L n_p R_q)_2 N i O_r$ （式中、Lnはランタノイド元素であり、Rは、Na、K、Sr、Ca及びBiからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、 $0.5 \leq p \leq 1.2$ ； $0 \leq q \leq 0.5$ ； $3.6 \leq r \leq 4.4$ である。）で表される複合酸化物、及び一般式： $L n_s M^1_t N i_u M^2_v O_w$ （式中、Lnはランタノイド元素であり、 M^1 はNa、K、Sr、Ca、Bi及びNdからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 はTi、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.5 \leq s \leq 1.2$ ； $0 \leq t \leq 0.5$ ； $0.5 \leq u \leq 1.2$ ； $0.01 \leq v \leq 0.5$ ； $2.8 \leq w \leq 3.2$ である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物であることを特徴とする熱電変換素子。

2. p型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜を電氣的に接続する方法が、p型熱電変換材料薄膜の一端とn型熱電変換材料薄膜の一端を直接接触させる方法、p型熱電変換材料薄膜の一端とn型熱電変換材料薄膜の一端を導電性材料を介して接触させる方法、又はp型熱電変換材料薄膜の一端とn型熱電変換材料薄膜の一端を直接接触させ、該接触部分を導電性材料で被覆する方法である

上記項1に記載の熱電変換素子。

3. p型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜が、電気絶縁性基板の同一面又は異なる面に形成されたものである請求項1又は2に記載の熱電変換材料。

4. 293K～1073Kの温度範囲において、熱起電力が $60 \mu V/K$ 以上である上記項1～3のいずれかに記載の熱電変換素子。

5. 293K～1073Kの温度範囲において、電気抵抗が $1 K\Omega$ 以下である上記項1～4のいずれかに記載の熱電変換素子。

6. 上記項1～5のいずれか一項に記載された熱電変換素子を複数個用い、一個の熱電変換素子のp型熱電変換材料の未接合の端部を、他の熱電変換素子のn型熱電変換材料の未接合の端部に接続する方法で複数の熱電変換素子を直列に接続してなる熱電変換モジュール。

7. 上記項6に記載の熱電発電モジュールの一端を高温部に配置し、他端を低温部に配置することを特徴とする熱電変換方法。

【0011】

本発明の熱電変換素子は、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料として特定の複合酸化物を用い、これらの複合酸化物の薄膜を電気絶縁性基板上に形成し、p型熱電変換材料の一端とn型熱電変換材料の一端とを電氣的に接続してなるものである。

【0012】

このような特定の複合酸化物を組み合わせて用いることによって、高い熱電変換効率と良好な電気伝導性を有する熱電変換素子を得ることができる。更に、薄膜状に形成することにより、各種の任意の形状の基板上に熱電変換素子を形成することが可能となり、多様な形状の熱電変換素子を容易に得ることができる。その結果、電子回路への組み込みや微細部分での利用など各種の応用が可能となる。さらにボイラーや自動車ラジエーターのように気流中で熱電変換モジュールを用いる場合、モジュールが気流を妨げ、圧損が生じないようにフィン型にする必要があるが、このような用途においても薄膜状熱電素子が有効である。

【0013】

以下、本発明で用いるp型熱電変換材料とn型熱電変換材料について説明する。

【0014】

p型熱電変換材料

p型熱電変換材料としては、一般式： $Ca_aA_bCo_4O_c$ （式中、Aは、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素であり、 $2.2 \leq a \leq 3.6$ ； $0 \leq b \leq 0.8$ ； $8 \leq c \leq 10$ である。）で表される複合酸化物、及び一般式： $Bi_dPb_eM_fCo_2O_g$ （式中、Mは、Sr、Ca及びBaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $1.8 \leq d \leq 2.2$ ； $0 \leq e \leq 0.4$ ； $1.8 \leq f \leq 2.2$ ； $8 \leq g \leq 10$ である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物を用いる。上記一般式において、ランタノイドとしては、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等を例示できる。

【0015】

これらの複合酸化物の中で、一般式： $Ca_aA_bCo_4O_c$ で表される複合酸化物は、Ca、A、Co及びOにより構成される $(Ca,A)_2CoO_3$ という組成比の岩塩型構造を有する層と、六つのOが一つのCoに八面体配位し、その八面体がお互いに辺を共有するように二次元的に配列した CoO_2 層が交互に積層した構造を有するものであり、一般式： $Bi_dPb_eM_fCo_2O_g$ で表される複合酸化物は、Bi、Pb、M及びOにより構成される $(Bi,Pb)_2M_2O_4$ という組成比の岩塩型構造を有する層と CoO_2 層が交互に積層した構造を有するものである。これらの複合酸化物は、いずれもp型熱電変換材料として高いゼーベック係数を有し、且つ電気伝導性も良好である。

【0016】

例えば、100K以上の温度で100 μ V/K程度以上のゼーベック係数と、100m Ω cm程度以下の電気抵抗率を有し、温度の上昇とともにゼーベック係数が増加し、電気抵抗率が減少する傾向を示すものを得ることができる。

【0017】

n型熱電変換材料

n型熱電変換材料としては、一般式： $Ln_xM_yNiO_z$ （式中、Lnは、ランタノイド元素であり、Mは、Na、K、Sr、Ca及びBiからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ ； $0 \leq y \leq 0.5$ ； $2.7 \leq z \leq 3.3$ である。）で表される複合酸化物、一般式： $(Ln_pR_q)_2NiO_r$ （式中、Lnはランタノイド元素であり、Rは、Na、K、Sr、Ca及びBiからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、 $0.5 \leq p \leq 1.2$ ； $0 \leq q \leq 0.5$ ； $3.6 \leq r \leq 4.4$ である。）で表される複合酸化物、及び一般式： $Ln_sM^1_tNi_uM^2_vO_w$ （式中、Lnはランタノイド元素であり、 M^1 はNa、K、Sr、Ca、Bi及びNdからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 はTi、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.5 \leq s \leq 1.2$ ； $0 \leq t \leq 0.5$ ； $0.5 \leq u \leq 1.2$ ； $0.01 \leq v \leq 0.5$ ； $2.8 \leq w \leq 3.2$ である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物を用いる。上記各一般式においてランタノイド元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等を例示できる。

【0018】

これらの酸化物の中で、一般式： $L n_x M_y N i O_z$ で表される複合酸化物と一般式： $L n_s M^1_t N i_u M^2_v O_w$ で表される複合酸化物は、一般に ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有し、一般式： $(L n_p R_q)_2 N i O_r$ で表される複合酸化物は、一般に K_2NiF_4 型構造と呼ばれる層状ペロブスカイト構造を有する。これらの複合酸化物は、負のゼーベック係数、即ち、両端に温度差を与えた場合に、ゼーベック効果により生じる電位は、高温側の方が低温側に比べて高くなるn型熱電変換材料としての特性を示す。

【0019】

これらの内で、一般式： $L n_x M_y N i O_z$ で表される複合酸化物と一般式： $(L n_p R_q)_2 N i O_r$ で表される複合酸化物は、例えば100K以上の温度で $-1 \sim -30 \mu V/K$ 程度のゼーベック係数を有し、且つ低い電気抵抗率を示す。また、例えば、100K以上の温度において、 $10 m\Omega \cdot cm$ 程度以下の電気抵抗率を有するものとすることができる。

【0020】

また、一般式： $L n_s M^1_t N i_u M^2_v O_w$ で表される複合酸化物は、 $100^\circ C$ 以上の温度において負のゼーベック係数を有するものであり、更に、電気伝導性がよく、低い電気抵抗率を示し、 $100^\circ C$ 以上の温度において、 $10 m\Omega \cdot cm$ 以下の電気抵抗率である。

【0021】

熱電変換素子

本発明の熱電変換素子は、電気絶縁性基板上に、上記したp型熱電変換材料とn型熱電変換材料の薄膜を形成し、該p型熱電変換材料薄膜の一端と、n型熱電変換材料の薄膜一端とを電氣的に接続してなるものである。

【0022】

(1) 電気絶縁性基板：

電気絶縁性基板としては、特に限定はなく、酸化物薄膜の形成のために熱処理を行う場合には、熱処理温度において変質を生じないものであればよい。従って、使用できる基板の種類が非常に多く、安価な基板を使用可能である。また、ガラス基板、セラミックス基板などの熱伝導率が低い基板を使用できるので、この様な基板を用いることにより、形成される複合酸化物薄膜の熱電変換性能に対する基板温度の影響を大きく低減できる。また、熱処理温度において変質しない材質であれば、プラスチック基板を用いることも可能である。

【0023】

本発明では、特に、 $25^\circ C$ における熱伝導率が $10 W/m \cdot K$ 程度以下の低熱伝導率の基板を用いることが好ましく、より好ましく熱伝導率 $5 W/m \cdot K$ 程度以下、更に好ましくは熱伝導率 $2 W/m \cdot K$ 程度以下の基板を用いることがよい。

【0024】

電気絶縁性基板の形状については、特に限定はなく、目的とする熱電変換素子の使用方法に応じて、任意の形状とすることができる。

【0025】

例えば、パイプ状に成形した基板を用いる場合には、その片面又は両面に複合酸化物の薄膜を形成することにより、パイプ状の熱電変換素子とすることができる。この様な形状の熱電変換素子では、例えば、パイプ内部に燃焼ガスを通過させることにより、ガスの導入部分と排出部分の温度差を利用して熱電発電を行うことができる。斯かる熱電変換素子を利用すれば、例えば、自動車の排気ガスを利用した発電などが可能となる。

【0026】

また、柔軟な電気絶縁性プラスチックフィルムを基板とする場合には、複合酸化物の薄膜を形成して熱電変換素子を得た後、プラスチックフィルム基板の巻き取りや折り曲げなどを行うことにより、熱電変換素子を変形させることが可能である。

【0027】

(2) 熱電変換材料薄膜：

p型熱電変換材料薄膜とn型熱電変換材料薄膜の膜厚については、特に限定的ではなく、

これらの薄膜の使用態様に応じて良好な熱電変換性能を発揮できる範囲に適宜設定すればよく、例えば、100 nm程度以上、好ましくは300 nm程度以上の厚さとすることによって、良好な性能を発揮できる。また、膜厚の上限については、薄膜としての用途を考える場合には、通常、10 μ m程度以下、好ましくは5 μ m程度以下、より好ましくは2 μ m程度以下とすればよい。

【0028】

p型熱電変換材料薄膜及びn型熱電変換材料薄膜の形状についても特に限定はなく、基板の形状に応じた任意の形状、大きさとすることができる。例えば、板状の基板を用いる場合には、p型熱電変換材料薄膜とn型熱電変換材料薄膜を、基板の一方の面に同時に形成するか、或いは、一方の面にp型熱電変換材料薄膜を形成し、他方の面にn型熱電変換材料薄膜を形成することができる。これらの薄膜は、基板の一部にのみ形成してもよく、全面に形成しても良い。また、薄膜の長辺をできるだけ長くすることにより、変換材料の薄膜の両端部の温度差を大きくして、電圧を高めることができる。また、短くすることで電気抵抗を下げることもできる。

【0029】

パイプ状の基板を用いる場合にも、同様に、パイプの外面に両方の薄膜を形成してもよく、或いは、外面に一方の薄膜を形成し、内面に他方の薄膜を形成してもよい。

【0030】

(3) 薄膜形成法

電気絶縁性基板上にp型熱電変換材料とn型熱電変換材料の薄膜を形成する方法については、特に限定されるものではなく、上記した組成を有する単結晶薄膜又は多結晶薄膜を形成できる方法であればよい。

【0031】

例えば、気相蒸着法を用いた薄膜製造法、ディップコート法、スピンコート法などの溶液原料を用いた薄膜製造法などの公知の方法を適用できる。更に、融液を用いたフラックス法や融液を用いることなく原料を溶融・凝固させる方法などの単結晶薄膜の製造方法も適用できる。

【0032】

(i) 気相蒸着法：

これらの方法の中で、気相蒸着法による薄膜製造方法について、より詳細に説明する。

【0033】

原料物質としては、気相蒸着法によって気化させて基板上に堆積させることにより、酸化物を形成し得るものであれば特に限定なく使用できる。例えば、構成金属成分を含む金属単体、酸化物、各種化合物（炭酸塩等）等を用いることができる。また、目的とする複合酸化物の構成原子を二種以上含む原料物質を使用してもよい。

【0034】

これらの原料物質は、目的とする複合酸化物の金属成分比と同様の金属比となるように混合して、そのまま用いることが可能であるが、特に、これらの原料物質を混合し焼成して用いることが好ましい。焼成物とすることにより、後述する気相蒸着の際に原料物質の取り扱いが容易となる。

【0035】

原料物質の焼成条件については特に限定はなく、上記した一般式で表される複合酸化物の結晶が形成される高温で焼成しても良く、或いは、上記複合酸化物の結晶が生じることが無く、仮焼体が形成される程度の比較的低温度で焼成してもよい。焼成手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。焼成雰囲気は、通常、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中とすればよいが、不活性雰囲気中で焼成することも可能である。

【0036】

気相蒸着法としては、特に限定的ではなく、上記した原料物質を用いて基板上に酸化物薄膜を形成できる方法であればよい。例えば、パルスレーザー堆積法、スパッタリング法

、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマアシスト蒸着法、イオンアシスト蒸着法、反応性蒸着法等の物理蒸着法を好適に採用できる。これらの方法の中で、多元素を含む複合酸化物を蒸着させる際に組成変動を生じ難い点で、パルスレーザー堆積法が好ましい。

【0037】

複合酸化物を堆積させる際に、673～873K程度に基板を加熱してもよく、或いは、室温のままでよい。加熱して堆積させる場合には、該複合酸化物が基板上に生成するため、通常、熱処理を行う必要はない。室温で基板上に複合酸化物を堆積させた状態では、該複合酸化物は、結晶化の程度が非常に低く、良好な熱電変換性能を発揮できないことがあるが、熱処理を行うことによって、該複合酸化物の結晶化が進行して良好な熱電変換性能を発揮できるようになる。

【0038】

熱処理温度については、例えば、600～740℃程度とすればよい。この温度範囲で熱処理を行うことによって、複合酸化物薄膜の結晶化が進行して、良好な熱電変換性能を有するものとなる。熱処理温度が低すぎる場合には、結晶化が十分に進行せず、熱電変換性能が劣るものとなるので好ましくない。一方、熱処理温度が高すぎると、別の相が出現して、やはり熱電変換性能が低下するので好ましくない。

【0039】

熱処理時の雰囲気については、通常、大気中や酸素を5%程度以上含む雰囲気下などの酸化性雰囲気とすればよい。この時の圧力は、特に限定的ではなく、減圧、大気圧、加圧のいずれでも良く、例えば、 10^{-3} Pa～2MPa程度の範囲とすることができる。

【0040】

熱処理時間は、被処理物の大きさや複合酸化物薄膜の厚さなどによって異なるが、該複合酸化物薄膜の結晶化が十分に進行するまで熱処理を行えばよく、通常、3分～10時間程度、好ましくは1～3時間程度程度の熱処理時間とすればよい。

この様な方法によって、目的とする複合酸化物の薄膜を形成することができる。

【0041】

(ii) スピンコート法：

次に、溶液原料を用いる複合酸化物薄膜の製造方法として、スピンコート法について詳細に記載する。

【0042】

溶液原料としては、目的とする複合酸化物の構成金属元素を含む原料物質を溶解した溶液を用いればよい。原料物質は焼成により酸化物を形成し得るものであれば特に限定されず、金属単体、酸化物、各種化合物（塩化物、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、アルコキシド化合物等）等を使用できる。

【0043】

溶媒としては、水や、トルエン、キシレン等の有機溶媒を用いることができる。原料物質の濃度については、特に限定的ではないが、例えば、例えば0.01～1モル/l程度とすればよく、目的とする複合酸化物の金属成分と同様の比率で金属成分を含有する溶液を用いればよい。

【0044】

まず、この様な溶液原料を、高速回転している基板上に少量ずつ滴下する。回転による遠心力で溶液が均一に基板面に拡がり、溶媒を蒸発させることにより、目的とする複合酸化物薄膜の前駆体が形成される。基板の回転速度は特に限定されないが、溶液粘度や製造する膜厚によって、適宜回転速度を決めればよい。

【0045】

次いで、この前駆体を空気中で熱処理することによって、複合酸化物薄膜が形成される。熱処理条件は、目的とする複合酸化物が形成される条件であればよく特に限定されないが、一般的には、300～500℃程度で1～10時間程度加熱して溶媒を除去し、その後500～1000℃程度で1～20時間程度加熱することによって、目的とする複合酸

化物の多結晶体の薄膜が形成される。

【0046】

(iii) 単結晶薄膜形成法：

次に、複合酸化物の単結晶薄膜を形成する方法について説明する。

この方法では、目的とする複合酸化物の元素成分比率と同様の元素成分比率となるように原料物質を混合し、基板上で加熱して熔融させた後、徐々に冷却することによって単結晶薄膜を形成することができる。原料物質としては、原料混合物を加熱した際に均一な熔融物を形成し得るものであれば特に限定されず、元素単体、酸化物、各種化合物(炭酸塩等)等を使用できる。また目的とする複合酸化物の構成元素を二種以上含む化合物を使用しても良い。

【0047】

具体的な単結晶薄膜形成方法としては、熔融した原料混合物が均一な溶液状態となる条件で加熱した後、冷却すればよい。加熱時間については特に限定はなく、均一な溶液状態となるまで加熱すればよい。加熱手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。熔融時の雰囲気は、通常、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中とすればよいが、原料物質が十分量の酸素を含む場合には、例えば、不活性雰囲気中で熔融することも可能である。

【0048】

冷却方法についても特に限定的ではなく、溶液状態の原料の全体を冷却しても良く、或いは、熔融した原料物質の入った容器に冷却した基板を浸漬して、その面上に単結晶を析出させてもよい。

【0049】

冷却速度については、特に限定的ではないが、速度が大きくなると基板上に多数の結晶が析出して、いわゆる多結晶薄膜が形成されるので、単結晶薄膜を製造するためには、ゆっくりと冷却することが好ましい。例えば、毎時50℃程度以下の冷却速度とすればよい。

【0050】

また、原料混合物を直接熔融することに代えて、原料混合物に、熔融物の融点調整などを目的として、その他の成分を添加し、この混合物を加熱して熔融させても良い。この様な複合酸化物の金属源となる物質以外の添加成分(フラックス成分)を加えて熔融させる方法は、いわゆる“フラックス法”と称される方法である。この方法によれば、原料混合物に含まれるフラックス成分の一部が加熱により熔融し、その化学変化、溶解作用などによって、原料物質全体が溶液状態となり、原料混合物を直接冷却する方法と比べて低い温度で熔融物を得ることができる。そして、溶液状態の原料物質の冷却速度を適度に制御して冷却することによって、冷却に伴う過飽和状態を用いて目的とする単結晶を成長させることができる。この冷却過程においては、原料物質が熔融して形成された溶液と相平衡にある固相組成の複合酸化物の単結晶が成長する。よって、互いに平衡状態にある融液相と固相(単結晶)の組成の関係に基づいて、目的とする複合酸化物単結晶の組成に対応する原料混合物における各原料物質の割合を決めることができる。

その際、原料中に含まれるフラックス成分は融液成分として残り、成長する単結晶の構成成分には含まれない。

【0051】

この様なフラックス成分としては、原料物質と比べて低融点であり、形成される融液中に原料物質を十分に溶解することができ、しかも目的とする複合酸化物の特性を阻害しない物質から適宜選択して用いればよい。例えば、アルカリ金属化合物、ホウ素含有化合物などを好適に用いることができる。

【0052】

アルカリ金属化合物の具体例としては、塩化リチウム(LiCl)、塩化ナトリウム(NaCl)、塩化カリウム(KCl)などのアルカリ金属塩化物、これらの水和物；炭酸リチウム(Li₂CO₃)、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)、炭酸カリウム(K₂CO₃)などのアルカリ金属炭酸塩などを挙げ

ることができる。ホウ素含有化合物の具体例としては、ホウ酸(B_2O_3)などを挙げることができる。これらの任意の添加成分についても、それぞれを単独あるいは二種以上混合して用いることができる。

【0053】

これらのフラックス成分の量については特に限定的ではなく、形成される融液中への原料物質の溶解度を考慮して、できるだけ高濃度の原料物質を含む溶液が形成されるように、実際の加熱温度に応じて使用量を決めればよい。

【0054】

原料混合物を溶融させる方法については特に限定的ではなく、溶融した原料混合物が基板上で均一な溶液状態となる条件で加熱すれば良い。実際の加熱温度は、使用するフラックス成分の種類などによって異なるが、例えば、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲において、20時間～40時間程度加熱して溶融させれば良い。

【0055】

加熱手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。溶融時の雰囲気は、通常、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中とすればよいが、原料物質が十分量の酸素を含む場合には、例えば、不活性雰囲気中で溶融させることも可能である。

【0056】

冷却速度については、特に限定的ではないが、冷却速度が速いと多結晶薄膜が形成され、冷却速度を遅くするほど単結晶薄膜を得やすい。例えば、毎時 50°C 程度以下の速度で冷却すれば単結晶薄膜を製造することができる。

【0057】

形成される複合酸化物単結晶薄膜の大きさ、収率などは、原料物質の種類と組成比、溶融成分の組成、冷却速度などによって変わり得るが、例えば毎時 50°C 程度以下の冷却速度で試料が固化するまで冷却する場合には、幅 0.5 mm 程度以上、厚さ 0.5 mm 程度以上、長さ 5 mm 程度以上の針状又は板状の形状を有する単結晶を得ることができる。次いで、冷却により形成された固化物から、目的とする複合酸化物単結晶以外の成分を除去することによって、基板面に付着した状態で目的とする複合酸化物の単結晶薄膜を得ることができる。

【0058】

目的物以外の成分を除去する方法としては、複合酸化物単結晶に付着している水溶性の成分、例えば、塩化物などについては、蒸留水による洗浄と濾過を繰り返して行い、さらに必要に応じてエタノール洗浄などを併用することによって、目的生成物から除去することができる。

【0059】

(4) 熱電変換素子：

基板上に形成されたp型熱電変換材料薄膜とn型熱電変換材料薄膜は、それぞれの一端同士を電氣的に接続させることによって、熱電変換素子とすることができる。

【0060】

この場合、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料の熱起電力の絶対値の和が、例えば、 $293 \sim 1073\text{ K}$ （絶対温度）の範囲の全ての温度において $60\text{ }\mu\text{ V/K}$ 程度以上、好ましくは $100\text{ }\mu\text{ V/K}$ 程度以上となるように熱電変換材料を組合せて用いることが好ましい。また、両材料とも、 $293 \sim 1073\text{ K}$ （絶対温度）の範囲の全ての温度において電気抵抗率が $100\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 程度以下、好ましくは $50\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 程度以下、より好ましくは $10\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 程度以下であることが望ましい。

【0061】

電氣的に接続させる方法については特に限定はなく、p型熱電変換材料薄膜の一端とn型熱電変換材料薄膜の一端を直接接触させて接続してもよく、或いは、p型熱電変換材料薄膜の一端とn型熱電変換材料薄膜の一端を、導電性材料を介して接続しても良い。

p型熱電変換材料の一端とn型熱電変換材料の一端を電氣的に接続するための具体的な方

法については、特に限定はないが、接合した際に、 $293 \sim 1073 \text{ K}$ (絶対温度)の全ての範囲において素子の熱起電力が $60 \mu\text{V/K}$ 以上、電気抵抗が $1 \text{ K}\Omega$ 以下の特性を維持できる方法が好ましい。

【0062】

尚、接続によって生じる電気抵抗は、接続方法や接合部分の面積、使用する導電性材料の種類、大きさなどに依存するが、一般に、熱電変換素子全体の抵抗に占める接合部の抵抗の割合が50%程度以下となるように、接続条件を設定することが好ましく、10%程度以下となるように設定することがより好ましく、5%程度以下となるように設定することが更に好ましい。

【0063】

以下、図面を参照して、電氣的に接続させる方法の具体例を説明する。各図面では、基板上においてp型熱電変換材料薄膜の一端とn型熱電変換材料薄膜の一端を電氣的に接続して得られる熱電変換素子の正面図と平面図を示す。

【0064】

図1(a)～(c)は、基板1の同一平面上に形成したp型熱電変換材料薄膜2の一端とn型熱電変換材料薄膜3の一端を直接接触させた構造の熱電変換素子を示すものである。

【0065】

図1(d)及び(e)は、薄膜の接触部分において、一方の材料が他方の材料の一部を被覆する状態で接触させたものである。この様な構成の素子によれば、より良好な電氣的接続を得ることができる。

【0066】

図2(a)～(c)は、基板1上に形成したp型熱電変換材料薄膜2の一端とn型熱電変換材料薄膜3の一端を、導電性材料4を介して接続させた構造の熱電変換素子を示すものである。

【0067】

導電性材料としては、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料を低抵抗で接続できるものであれば、特に限定なく使用できる。例えば、金属ペースト、ハンダ、導電性セラミックスなどを用いることができる。特に、 1073 K 程度の高温においても溶融することなく、化学的に安定であり、低抵抗を維持できるものとして、金、銀、白金などの貴金属ペースト、導電性セラミックスなどを用いることが好ましい。また、スパッタリングなどの気相蒸着法によって、これらの導電性材料の薄膜を形成してもよい。

【0068】

図3は、基板1上において、p型熱電変換材料薄膜2の一端とn型熱電変換材料薄膜3の一端を直接接触させ、その接触部分を、更に、導電性材料4で被覆した構造の熱電変換素子の構造を示す図面である。この様な構成の素子によれば、両薄膜に接触部分においてより良好な電氣的接続を確保することができる。

【0069】

図4(a)～(c)は、基板の同一面上にp型熱電変換材料薄膜2とn型熱電変換材料薄膜3を接触させることなく形成し、該基板の端面において両薄膜を電氣的に接続させた構造の熱電変換素子を示す図面である。これらの内で、図4の(a)は、基板の端面において、両薄膜を直接接続させた構造の素子を示すものであり、図4の(b)は、基板の端面において、導電性材料4を介して両薄膜を接触させた構造の熱電変換素子を示すものである。図4の(c)は、基板の端面に導電性材料4の薄膜を形成し、p型熱電変換材料薄膜2とn型熱電変換材料薄膜3を、基板の角部分で該導電性材料4に接触させることによって、両薄膜を電氣的に接続した構造の素子を示すものである。この場合、導電性材料4としては、図2に示した素子と同様に金属ペースト、ハンダ、導電性セラミックス等を用いることができ、更に、蒸着法で形成した導電性膜でも良い。この場合、基板の端面に形成する導電性材料として、p型熱電変換材料薄膜又はn型熱電変換材料薄膜を用いてもよく、p型熱電変換材料薄膜とn型熱電変換材料薄膜の全体又は一部分が積層した状態の薄

膜であっても良い。

【0070】

更に、図4（a）に示す基板の端面で電氣的に接続させた構造の熱電変換素子では、両薄膜を直接接触させ、その接触部分を導電性材料で被覆した構造や、基板端面において両材料の一部又は全部を積層する構造とすることによって、より良好な電氣的接続を確保することができる。

【0071】

尚、上記した図1～図4に示す各熱電変換素子において、図5に示すような切り込み部分の入った基板を用い、p型熱電変換材料薄膜とn型熱電変換材料薄膜を、切り込み部分の両側に形成することにより、素子全体の熱伝導をより低減することができる。

【0072】

熱電変換モジュール

本発明の熱電変換モジュールは、上記した熱電変換素子を複数個用い、一個の熱電変換素子のp型熱電変換材料の未接合の端部を、他の熱電変換素子のn型熱電変換材料の未接合の端部に接続する方法で複数の熱電変換素子を直列に接続したものである。

【0073】

具体的な接続方法については、特に限定的ではなく、例えば、上記した熱電変換素子における熱電変換材料の接続方法と同様の方法を適用できる。

【0074】

図6に、熱電変換モジュールの一例の概略図を示す。この熱電変換モジュールは、図1（a）に示した、同一平面上に形成したp型熱電変換材料薄膜2の一端とn型熱電変換材料薄膜3の一端を直接接触させた構造の熱電変換素子を用い、そのp型熱電変換材料2の未接合の端部と、n型熱電変換材料3の未接合の端部とを導電性材料5を介して接合する方法で、複数の熱電変換材料を直列に接続したものである。一つのモジュールに用いる熱電変換素子の数は限定されず、必要とする電力により任意に選択することができる。

【0075】

熱電変換素子を接合するために用いる導電性材料5としては、図2に示す熱電変換素子を作製する場合と同様に、貴金属ペースト、ハンダ、導電性セラミックスなどを用いることができる。導電性セラミックスとしては、p型熱電変換材料又はn型熱電変換材料と同様の複合酸化物を用いることもできる。

【0076】

また、異なる基板上に形成した複数の熱電変換素子の未接合の端子同士を接続する方法だけでなく、同一の基板上に複数個の熱電変換素子を形成し、未接合の端部同士を電氣的に接続させても良い。この場合、上記した熱電変換材料の薄膜の形成方法を適用して、必要な数のp型熱電変換材料薄膜とn型熱電変換材料薄膜を同一基板上に形成し、各素子の端部を接続することによって、簡単に熱電変換モジュールを得ることができる。

【0077】

本発明の熱電変換モジュールは、その一端を高温部に配置し、他端を低温部に配置することによって電圧を発生することができる。例えば、図6のモジュールでは、p型熱電変換材料薄膜とn型熱電変換材料薄膜を直接接触させた部分を高温部に配置し、他端を低温部に配置すればよい。

【0078】

更に、図7に斜視図として示すように、パイプ状の基板1を用い、その両面又は片面に、長さ方向と平行に、p型熱電変換材料2の薄膜とn型熱電変換材料3の薄膜を形成し、いずれか一方の開口部付近でp型熱電変換材料とn型熱電変換材料を電氣的に接続してパイプ状基板上に熱電変換素子を形成し、更に、この様な熱電変換素子をパイプ状基板上に複数形成して、該熱電変換素子の未接合の端部同士を接続することによってパイプ状の熱電変換モジュールとすることができる。この様なパイプ状の熱電変換モジュールでは、熱電変換モジュールの一方の開口部を高温側に配置し、他方の開口部を低温部側に配置すればよいが、更に、該パイプ中に高温ガスを通過させることによって、パイプの入口部と出

口部のガスの温度差を利用して熱電発電を行うことも可能である。

【0079】

高温部の熱源としては、例えば、自動車エンジン、工場、火力乃至原子力発電所、ごみ焼却炉、マイクロタービン、ボイラー等から出る473 K程度以上の高温熱や、太陽熱、熱湯、体温等293～473 K程度の低温熱等を用いることができる。

【発明の効果】

【0080】

本発明の熱電変換素子は、電気絶縁性基板上に、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料が、薄膜状に形成されたものであり、各種の任意の形状の基板上に熱電変換素子を形成することから、多様な形状の熱電変換素子とすることができる。その結果、電子回路への組み込みや微細部分での利用など各種の応用が可能となる。

【0081】

また、本発明の熱電変換素子は、特定の複合酸化物からなるp型熱電変換材料とn型熱電変換材料を組み合わせるものであり、高い熱電変換効率と良好な電気伝導性を有する熱電変換素子である。この様な熱電変換素子は、高い熱電変換効率を有し、且つ熱的安定性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料により構成されており、優れた性能を有する熱電変換素子である。

【0082】

また、この様な熱電変換素子を用いた本発明の熱電変換モジュールは、熱耐久性に優れたものであり、高温部を1000 K程度の高温から室温まで急冷しても、破損することがなく、発電特性も劣化し難いものである。

【0083】

この様に、本発明の熱電変換モジュールは、小型で高い出力密度を有するばかりではなく、熱衝撃にも強いことから、工場やゴミ焼却炉、火力・原子力発電所のみならず、温度変化が激しい自動車への応用も可能である。

【0084】

さらには473 K程度以下の熱エネルギーからも発電が可能であり、熱電変換素子を高集積化できることから、熱源を装着することにより、携帯電話やノートパソコンなど移動機器用の充電が不要な電源としても利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0085】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0086】

実施例1

以下の方法で、パルスレーザー堆積法に用いるターゲット材（焼結体）を作製した後、パルスレーザー堆積法によって熱電変換素子を作製した。

【0087】

(1) ターゲット材の作製

(i) p型熱電変換材料用ターゲット材

酸化ビスマス(Bi_2O_3)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)及び酸化コバルト(Co_3O_4)を原料として用い、これらをBi:Sr:Co(原子比)=2:2:2となるように混合し、電気炉を用い大気中で800℃で10時間仮焼した後、加圧成型し、さらに850℃で20時間焼成して、直径2cm、厚さ3mmの円板状焼結体からなるp型熱電変換材料用ターゲット材を作製した。

【0088】

(ii) n型熱電変換材料用ターゲット材

La源として硝酸ランタン($\text{La}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、Bi源として硝酸ビスマス($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、Ni源として硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を用い、La:Bi:Ni(元素比)=0.9:0.1:1.0となる割合でこれらの原料を蒸留水に完全に溶解させ、アルミナるつぼ中で十分に攪拌混合した後、水分を蒸発させて乾固した。次いで、電気炉を用いて、析出物を空気中で600℃で10時間焼成して、硝酸塩を分解した。その後、焼成物を粉砕し、加圧成形後、300ml

/分の酸素気流中で1000℃で20時間加熱して、直径2cm、厚さ3mmの円板状焼結体からなるn型熱電変換材料用ターゲット材を作製した。

【0089】

(2) 熱電変換素子の作製

上記した各ターゲット材を用い、8mm×8mm×1mmの石英ガラス板を基板として、アルゴン・フッ素(ArF)エキシマレーザーを用いてパルスレーザー堆積法によりp型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜を順次堆積させた。この際、幅3mm、長さ8mmで、長さ方向の一端部から2mmについては幅が5mmとなるL字形の開口部を有するマスクを用いて、L字型の短辺部分でp型熱電変換材料とn型熱電変換材料が重なり合うようにして、両材料を堆積させた。尚、基板を加熱することなく、室温において各薄膜を形成した。具体的な成膜条件は下記の通りである。

- ・レーザー：ArFエキシマレーザー
- ・レーザー出力：150mJ
- ・繰り返し周波数：5Hz
- ・圧力： 5×10^{-5} Torr
- ・ターゲットー基板間距離：3cm
- ・基板：石英ガラス
- ・基板温度：室温

上記した方法でp型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜を形成した後、大気雰囲気中、650℃で2時間熱処理して、熱電変換素子を作製した。

【0090】

得られた熱電変換素子は、図1(d)に示す素子と同様の形状を有するものであり、長さ8mm、幅3mm、膜厚1～2μmのp型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜が2mmの間隔で形成され、各薄膜の端部2mmの部分で、各薄膜が重なり合うことによって、電気的に接続された状態となっている。この熱電変換素子の概略図を図8に示す。

【0091】

実施例2～8

下記表1に示す組成のp型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜を形成すること以外は、実施例1と同様にして、実施例2～8の各熱電変換素子を作製した。尚、下記表1～表3において、cは8～10の範囲の値、gは8～10の範囲の値、zは2.7～3.7の範囲の値、rは3.6～4.4の範囲の値、wは2.8～3.2の範囲の値である。

【0092】

実施例9～16

表1に示す各組成の熱電変換材料を用い、8mm×8mm×1mmの石英ガラス板を基板として、8mm×8mmの面上の一辺側から幅1mmの範囲に、長さ8mm、厚さ0.5μmの白金薄膜をスパッタリングによって形成した。スパッタリングガスとしては、アルゴンを用い、真空中、室温において白金薄膜を形成した。

【0093】

次に、形成された白金薄膜の帯に垂直な一辺の縁から幅3mmの範囲に、長さ8mmのp型熱電変換材料の薄膜を堆積させ、更に、p型熱電変換材料の薄膜を堆積させた反対側の辺の縁から3mmの範囲にn型熱電変換材料の薄膜を堆積させた。各薄膜は、実施例1と同様にして、パルスレーザー堆積法によって堆積させた。次いで、実施例1と同様の条件で熱処理を行って熱電変換素子を作製した。

【0094】

得られた素子は、図2(c)に示す素子と同様の形状であり、p型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜が、それぞれ3mm幅、8mm長、1～2μm厚で、2mmの間隔をあけて形成され、各薄膜の一部が白金薄膜と重なることによって、電気的に接続された状態となっている。この熱電変換素子の概略図を図9に示す。

【0095】

実施例17～24

幅3mm、長さ8mmで、長さ方向の一端部から2mmの幅が4mmとなるL字形の開口部を有するマスクを用いて、8mm×8mm×1mmの石英ガラス基板上に、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料の各薄膜を堆積させた。この際、各材料については、ガラス基板の中間部でL字形の堆積物の短辺の先端部分が接触するようにして堆積させた。p型熱電変換材料とn型熱電変換材料としては、表1に示す組成の材料を用い、実施例1と同様のパルスレーザー堆積法によって堆積させた。次いで、実施例1と同様にして熱処理を行って熱電変換素子を作製した。

【0096】

得られた素子は、図1(a)に示す素子と同様の形状であり、p型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜がそれぞれ3mm幅、8mm長、1～2 μ m厚で、2mmの間隔をあけて形成され、L字形の短辺の先端部で両薄膜が線状に接触することによって、電氣的に接続された状態となっている。この熱電変換素子の概略図を図10に示す。

【0097】

実施例25～32

8mm×8mm×1mmの石英ガラス基板の一端面(8mm×1mmの面)に、p型熱電変換材料を堆積させた後、その上にn型熱電変換材料を堆積させた。

【0098】

次いで、石英ガラス基板の8mm×8mmの面に、一辺の縁から幅3mmの範囲に、長さ8mmのp型熱電変換材料の薄膜を堆積させ、更に、p型熱電変換材料を形成した側と反対側の辺の縁から幅3mmの範囲に長さ8mmのn型熱電変換材料の薄膜を堆積させた。この場合、p型熱電変換材料薄膜とn型熱電変換材料薄膜は、いずれも、長さ3mmの辺が、基板の端面に形成した熱電変換材料と接触するように堆積させた。p型熱電変換材料とn型熱電変換材料としては、表2に示す組成の材料を用い、実施例1と同様のパルスレーザー堆積法によって堆積させた。次いで、実施例1と同様の条件で、熱処理を行って熱電変換素子を作製した。

【0099】

得られた素子は、図4(c)に示す素子と同様の形状であり、p型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜が、それぞれ3mm幅、8mm長、1～2 μ m厚で、2mmの間隔をあけて形成され、基板の端面に形成された熱電変換材料(p型熱電変換材料とn型熱電変換材料の積層膜)からなる導電性膜と基板の角で接触することによって、電氣的に接続された状態となっている。この熱電変換素子の概略図を図11に示す。

【0100】

実施例33～40

8mm×8mm×1mmの石英ガラス基板の一端面(8mm×1mmの面)に、実施例9～16と同様にして白金を蒸着させた。

【0101】

次いで、石英ガラス基板の8mm×8mmの面に、一辺の縁から幅3mmの範囲に、長さ8mmのp型熱電変換材料の薄膜を堆積させ、更に、p型熱電変換材料を形成した側と反対側の辺の縁から幅3mmの範囲に長さ8mmのn型熱電変換材料の薄膜を堆積させた。この場合、p型熱電変換材料薄膜とn型熱電変換材料薄膜については、いずれも長さ3mmの辺が、基板の端面に形成した白金薄膜と接触するようにして堆積させた。p型熱電変換材料とn型熱電変換材料としては、表2に示す組成の材料を用い、実施例1と同様のパルスレーザー堆積法によって堆積させた。次いで、実施例1と同様の条件で、熱処理を行って熱電変換素子を作製した。

【0102】

得られた素子は、図4(c)に示す素子と同様の形状であり、p型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜が、それぞれ3mm幅、8mm長、1～2 μ m厚で、2mmの間隔をあけて形成され、基板の端面に形成された白金薄膜からなる導電性膜と基板の角で

接触することによって、電氣的に接続された状態となっている。この熱電変換素子は、図 11 に示すものと同様の構造である。

【0103】

実施例 41～48

8 mm×8 mm×1 mm の石英ガラス基板の一端面（8 mm×1 mm の面）に、一端から 4 mm の長さで p 型熱電変換材料を堆積させ、更に、同一の端面の反対端から 4 mm の長さで n 型熱電変換材料を堆積させた。この場合、p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料は、長さ 1 mm の辺で線状に接触した状態であった。

【0104】

次いで、石英ガラス基板の 8 mm×8 mm の面に、一辺の縁から幅 3 mm の範囲に、長さ 8 mm の p 型熱電変換材料の薄膜を堆積させ、更に、p 型熱電変換材料を形成した側と反対側の辺の縁から幅 3 mm の範囲に長さ 8 mm の n 型熱電変換材料の薄膜を堆積させた。この場合、p 型熱電変換材料薄膜については、長さ 3 mm の辺が基板の端面に形成された p 型熱電変換材料と基板の角部分で接触する状態となるように堆積させ、n 型熱電変換材料薄膜については、長さ 3 mm の辺が基板の端面に形成した n 型熱電変換材料と基板の角部分で接触する状態となるように堆積させた。p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料としては、表 2 に示す組成の材料を用い、実施例 1 と同様のパルスレーザー堆積法によって堆積させた。次いで、実施例 1 と同様の条件で、熱処理を行って熱電変換素子を作製した。

【0105】

得られた素子は、図 4（a）に示す素子と同様の形状であり、p 型熱電変換材料の薄膜と n 型熱電変換材料の薄膜が、それぞれ 3 mm 幅、8 mm 長、1～2 μm 厚で、2 mm の間隔をあけて形成され、基板の端面に形成された熱電変換材料の薄膜と基板の角部分で接触することによって、電氣的に接続された状態となっている。この熱電変換素子の概略図を図 12 に示す。

【0106】

実施例 49～51

長さ 8 mm、幅 3 mm、厚さ 1 mm の石英ガラス基板の短尺の一端面（3 mm×1 mm の面）に白金、 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c$ 又は $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$ の薄膜からなる導電性膜を堆積させた。白金の堆積方法は、実施例 9～16 と同様の方法であり、 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c$ と $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$ の薄膜の堆積方法は実施例 1 と同様である。

【0107】

次いで、ガラス基板の 8 mm×3 mm 面の一方に $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c$ の組成を有する p 型熱電変換材料を堆積させ、反対面に $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$ の組成を有する n 型熱電変換材料を堆積させた。この場合、各薄膜の堆積方法は実施例 1 と同様である。次いで、実施例 1 と同様の条件で、熱処理を行って熱電変換素子を作製した。

【0108】

得られた素子は、p 型熱電変換材料の薄膜と n 型熱電変換材料の薄膜が、基板の端面に形成された白金、 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c$ 又は $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$ からなる導電性膜と基板の角部分で接触することによって、電氣的に接続された状態となっている。この熱電変換素子の概略図を図 13 に示す。

【0109】

特性試験例 1

実施例 1 で得られた熱電変換素子の p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料について、下記の方法で室温におけるゼーベック係数を測定した。

【0110】

まず、二対の K 型熱電対の一方にヒーターを巻いて加熱し、二対それぞれを材料の両端に同時に接触させ、その時の温度と発生電圧を測定した。そして、この発生電圧を二対の熱電対の温度差で除することにより、各熱電変換材料のゼーベック係数を得た。その結果 p 型熱電変換材料部分のゼーベック係数は $85 \mu\text{V}/\text{K}$ であり、n 型熱電変換材料部分のゼーベック係数は $-85 \mu\text{V}/\text{K}$ である。

ーベック係数は $-13\mu\text{V}/\text{K}$ であった。

【0111】

各実施例で得られた熱電変換素子について、同様の方法でゼーベック係数を測定したところ、p型熱電変換材料部分のゼーベック係数は $60\sim 120\mu\text{V}/\text{K}$ であり、n型熱電変換材料部分のゼーベック係数は、 $-5\sim -25\mu\text{V}/\text{K}$ であった。

【0112】

また、各熱電変換素子について、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料を電氣的に接続している側の反対側の両端部に銀ペーストを用いて白金線を接着させた。この白金線を電圧計に接続し、素子を電気炉に入れて、 500°C まで加熱した。エアポンプを用いて熱電変換素子の白金線を接着した側を空冷し、高温側と $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ の温度差を生じさせ、その時の発生電圧（開放電圧）を測定した。

【0113】

実施例1で得られた熱電変換素子では、発生電圧（開放電圧）は 3.4mV であった。各実施例で得られた熱電変換素子の発生電圧（開放電圧）を下記表1～表3に示す。

【0114】

また、実施例1で得られた熱電変換素子の電気抵抗の温度依存性を示すグラフを図14に示す。電気抵抗は室温 $\sim 650^{\circ}\text{C}$ において $350\sim 1000\Omega$ であった。

【0115】

p型熱電変換材料とn型熱電変換材料を電氣的に接続している側を高温側として 500°C まで加熱し、他端を空冷して 38°C の温度差を生じさせた場合、実施例1で得られた熱電変換素子は 8.3nW の発電出力を示した。各実施例で得られた熱電変換素子について、同様の方法で発電出力を求めた結果も表1～表3に示す。

【0116】

【表 1】

実施例	p 熱電材料組成／n 型熱電材料組成	開放電圧(mV)	電気	出力 (nW)
		高温側 500℃ 温度差 30～40℃	抵抗(Ω) 500℃	高温側 500℃ 温度差 30～40℃
1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	3.4	350	8.3
2	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{2.2}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNiO}_z$	3.2	360	7.1
3	$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	3.1	365	6.6
4	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	3.3	355	7.7
5	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	2.9	490	4.3
6	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNiO}_z$	2.6	510	3.3
7	$\text{Ca}_{3.3}\text{Na}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	2.7	520	3.5
8	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	2.9	530	4.0
9	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	3.1	370	6.5
10	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{2.2}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNiO}_z$	3.2	375	6.8
11	$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	3.0	380	5.9
12	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	3.2	375	6.8
13	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	2.8	530	3.7
14	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNiO}_z$	2.8	550	3.6
15	$\text{Ca}_{3.3}\text{Na}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	2.7	530	3.4
16	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	2.9	540	3.9
17	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	3.1	370	6.5
18	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{2.2}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNiO}_z$	3.3	370	7.4
19	$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	3.0	360	6.3
20	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	3.1	380	6.3
21	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	3.0	510	4.4
22	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNiO}_z$	2.9	520	4.0
23	$\text{Ca}_{3.3}\text{Na}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	2.9	500	4.2
24	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	2.7	530	3.4

【表 2】

実施例	p 型熱電材料組成／n 型熱電材料組成	開放電圧(mV)	電気	出力 (nW)
		高温側 500℃	抵抗(Ω)	高温側 500℃
		温度差 30～40℃	500℃	温度差 30～40℃
25	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	2.9	390	5.4
26	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{2.2}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNiO}_z$	3.0	370	6.1
27	$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	3.2	385	6.6
28	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	3.1	390	6.2
29	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	2.9	560	3.8
30	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNiO}_z$	2.7	550	3.3
31	$\text{Ca}_{3.3}\text{Na}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	2.8	550	3.6
32	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	2.8	540	3.6
33	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	3.1	375	6.4
34	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{2.2}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNiO}_z$	3.3	390	7.0
35	$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	3.0	380	5.9
36	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	3.1	375	6.4
37	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	2.9	520	4.0
38	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNiO}_z$	2.8	550	3.6
39	$\text{Ca}_{3.3}\text{Na}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	2.9	570	3.7
40	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	2.7	555	3.3
41	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	2.9	400	5.3
42	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{2.2}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNiO}_z$	3.1	405	5.9
43	$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_g / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	3.2	390	6.6
44	$\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_g / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	3.0	385	5.8
45	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	3.1	530	4.5
46	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNiO}_z$	2.9	520	4.0
47	$\text{Ca}_{3.3}\text{Na}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{LaNi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_z$	2.7	525	3.5
48	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NiO}_r$	2.8	560	3.5

【 0 1 1 8 】

【表 3】

実施例	導電性膜	p 型熱電材料組成／n 型熱電材料組成	開放電圧(mV)	電気	出力 (nW)
			高温側 500℃	抵抗(Ω)	高温側
			温度差 30～40℃	500℃	500℃ 温度差 30～40℃
49	Pt	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	2.8	490	4.0
50	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c$	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	3.2	540	4.7
51	$\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_c / \text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_z$	3.0	500	4.5

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 9 】

【図 1】熱電変換素子の一例を示す平面図及び正面図。

【図 2】熱電変換素子のその他の例を示す平面図及び正面図。

【図 3】熱電変換素子のその他の例を示す平面図及び正面図。

【図 4】熱電変換素子のその他の例を示す平面図及び正面図。

【図 5】 切り込み部分を有する熱電変換素子用基板の平面図。

【図 6】 パイプ状基板上に形成された熱電変換モジュールの斜視図。

【図 7】 熱電変換モジュールの一例を示す図面。

【図 8】 実施例 1 で得られた熱電変換素子の概略図。

【図 9】 実施例 9 ～ 16 で得られた熱電変換素子の概略図。

【図 10】 実施例 17 ～ 24 で得られた熱電変換素子の概略図。

【図 11】 実施例 25 ～ 40 で得られた熱電変換素子の概略図。

【図 12】 実施例 41 ～ 48 で得られた熱電変換素子の概略図。

【図 13】 実施例 49 ～ 51 で得られた熱電変換素子の概略図。

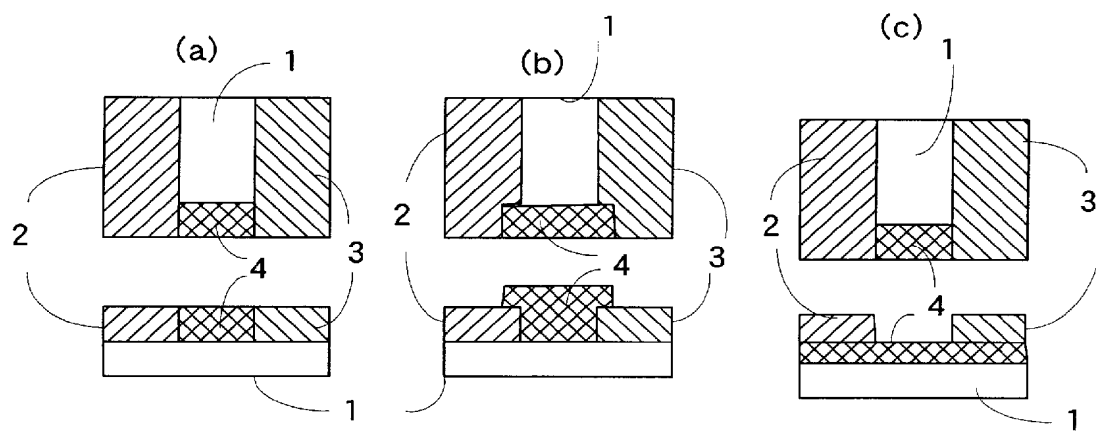
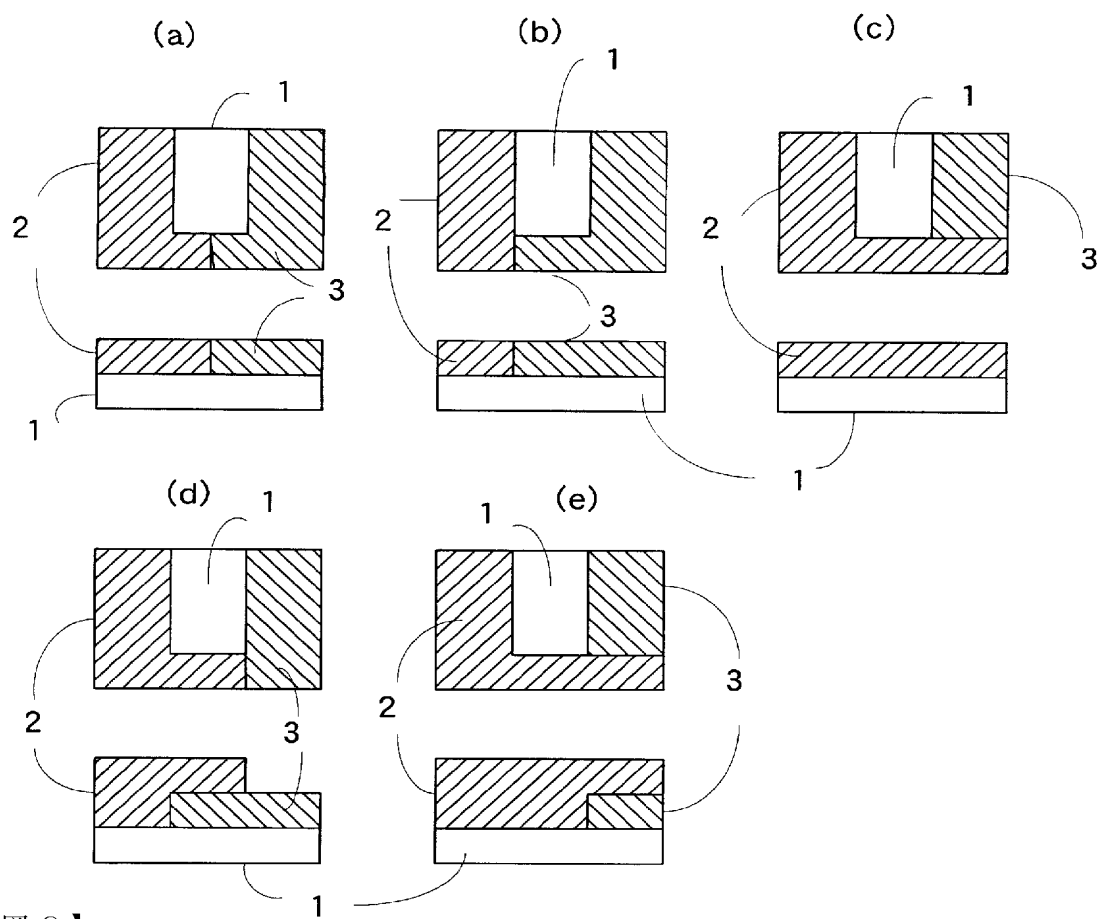
【図 14】 実施例 1 で得られた熱電変換素子の電気抵抗の温度依存性を示すグラフ。

【符号の説明】

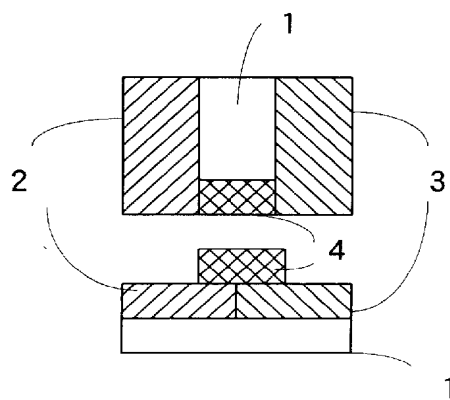
【0120】

1：基板、 2：p 型熱電変換材料、 3：n 型熱電変換材料、

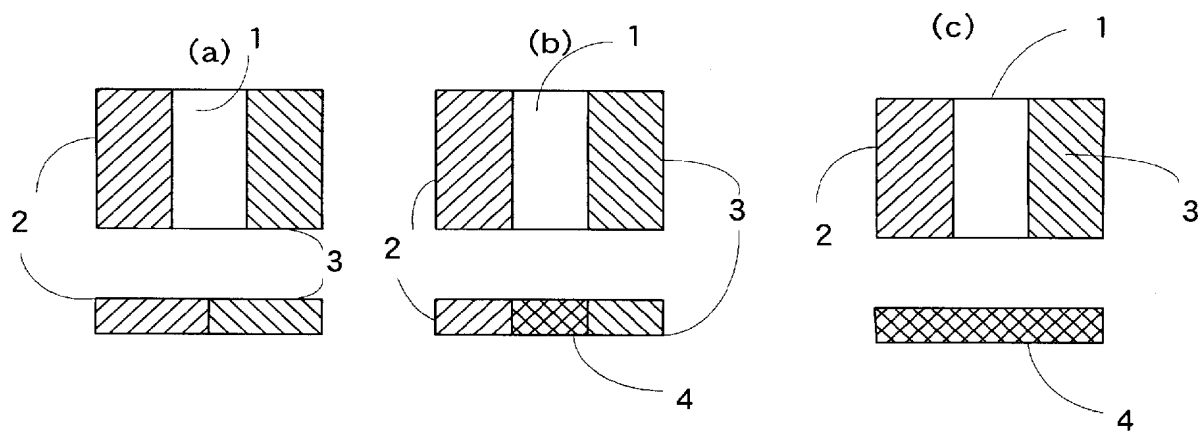
4、5：導電性材料



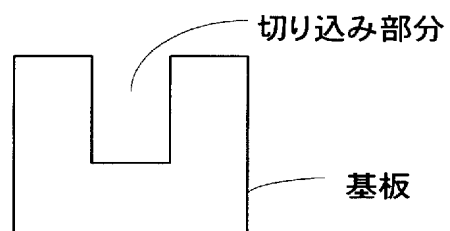
【図 3】



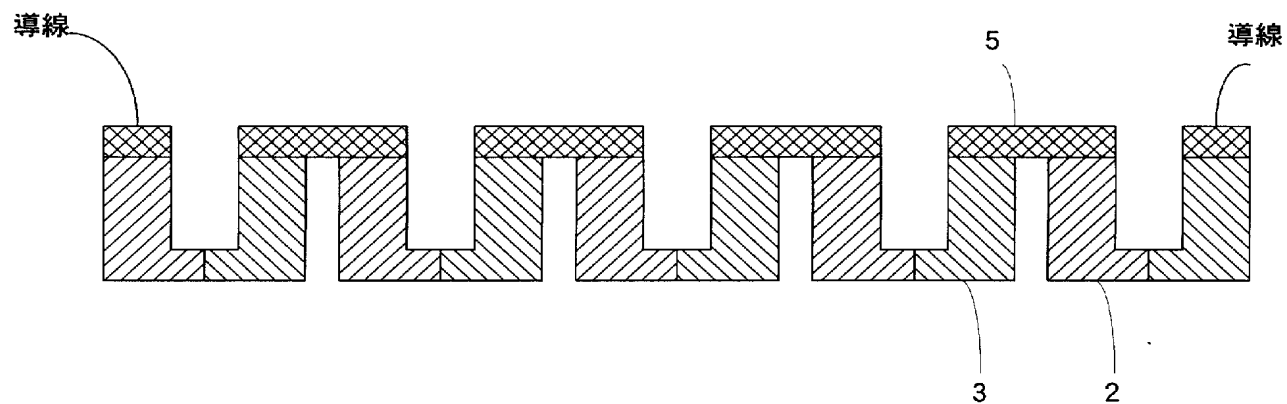
【図 4】



【図 5】

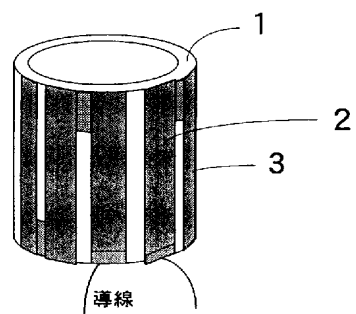


【図 6】

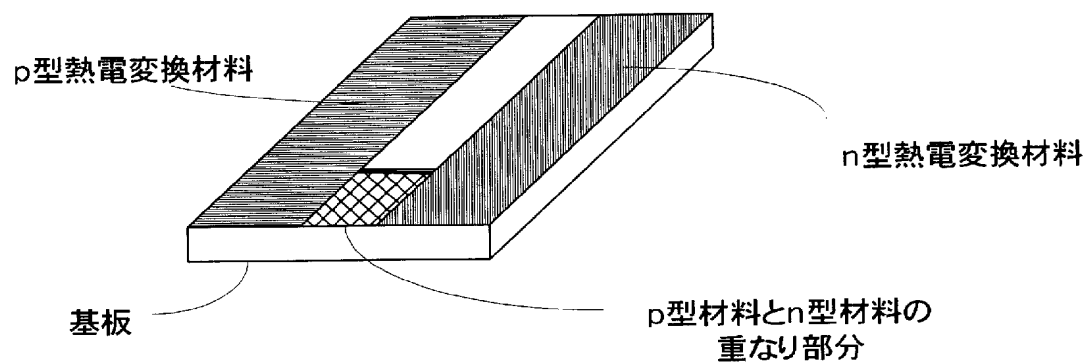


【図 7】

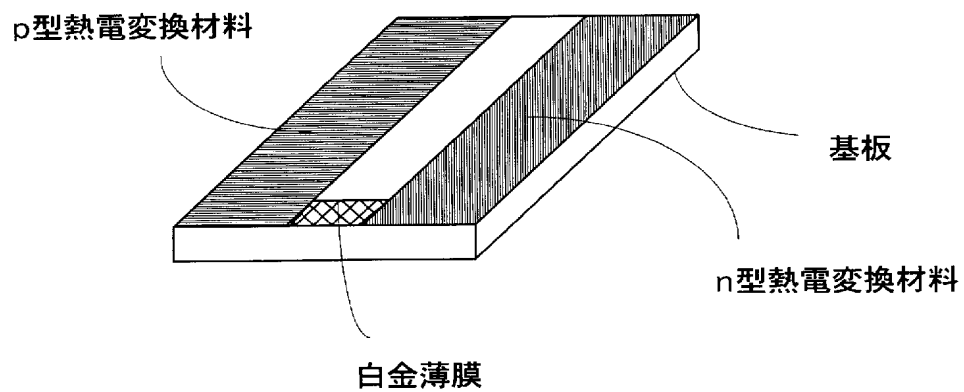
パイプ状モジュール



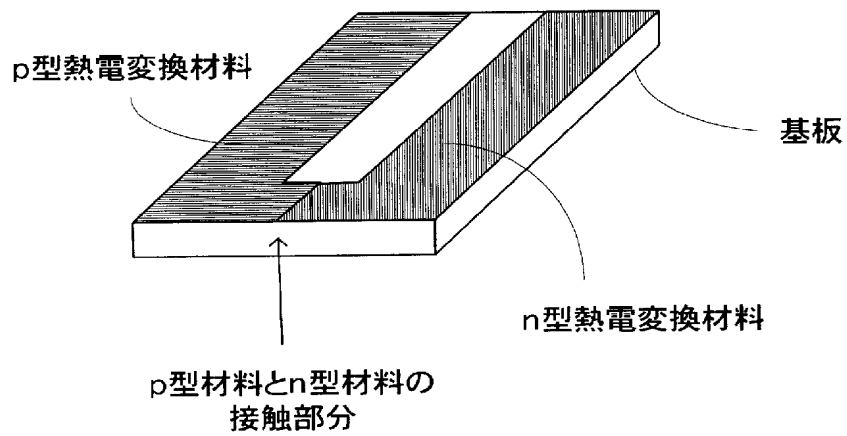
【図 8】



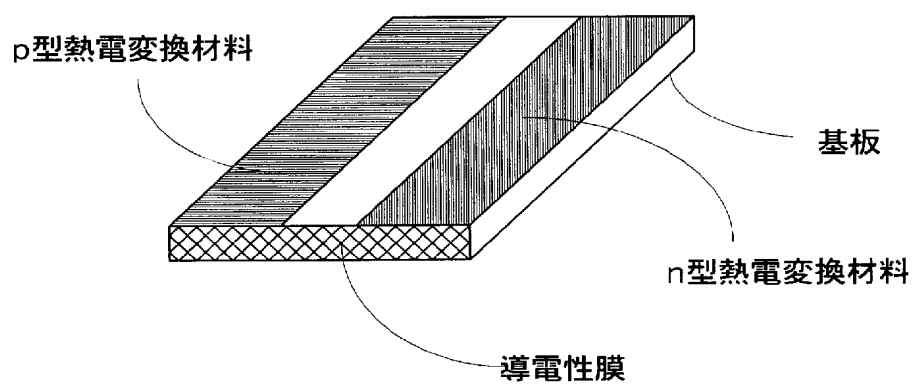
【図 9】



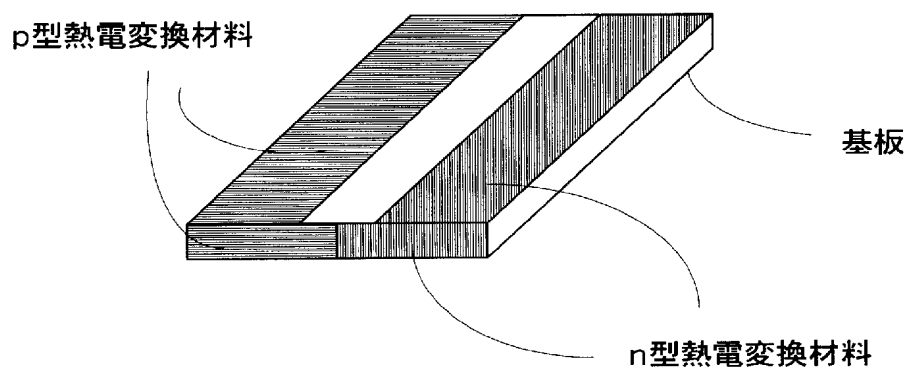
【図 1 0】



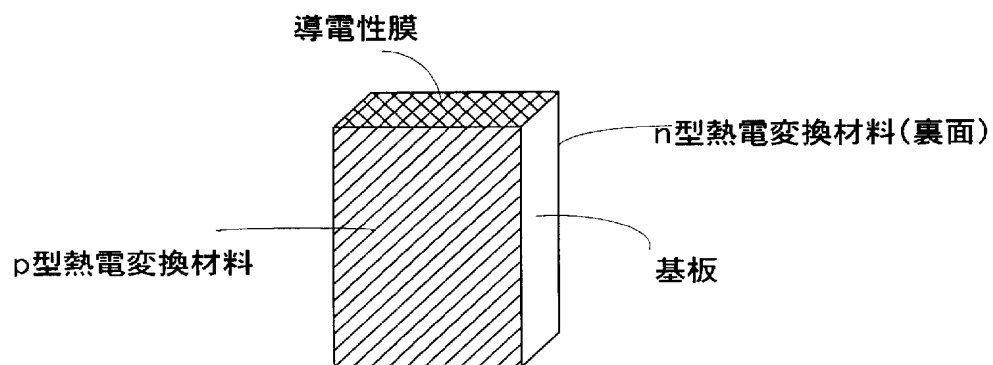
【図 1 1】



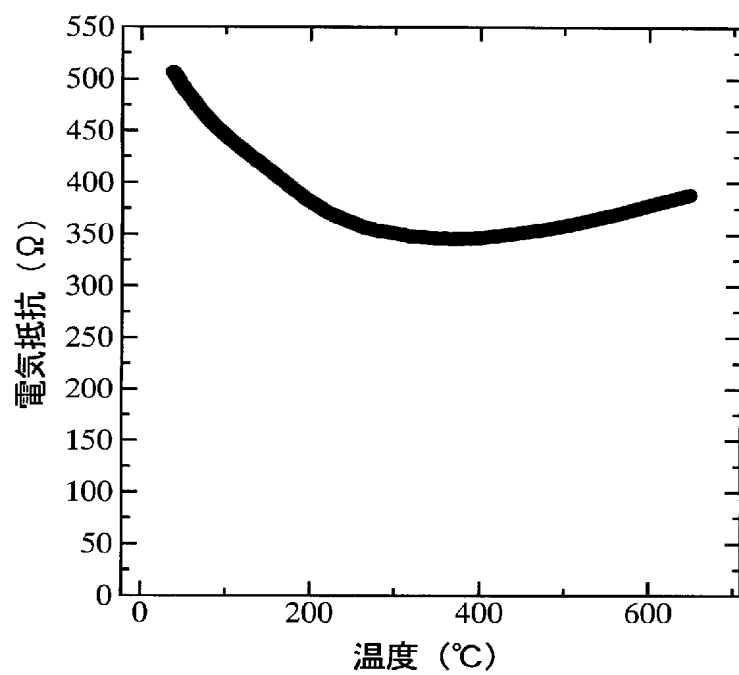
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】熱電発電を実現するために必要な高い変換効率を有し、且つ熱的安定性、化学的耐久性等に優れた熱電変換素子及び熱電変換モジュールを提供する。

【解決手段】電気絶縁性基板上に形成されたp型熱電変換材料の薄膜とn型熱電変換材料の薄膜を電氣的に接続してなる熱電変換素子であって、

該p型熱電変換材料が、一般式： $C a_a A_b C o_4 O_c$ （式中、Aは、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $2.2 \leq a \leq 3.6$ ； $0 \leq b \leq 0.8$ ； $8 \leq c \leq 10$ である。）で表される複合酸化物、及び一般式： $B i_d P b_e M_f C o_2 O_g$ （式中、Mは、Sr、Ca及びBaからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $1.8 \leq d \leq 2.2$ ； $0 \leq e \leq 0.4$ ； $1.8 \leq f \leq 2.2$ ； $8 \leq g \leq 10$ である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物であり、

該n型熱電変換材料が、一般式： $L n_x M_y N i O_z$ （式中、Lnは、ランタノイド元素であり、Mは、Na、K、Sr、Ca及びBiからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、 $0.5 \leq x \leq 1.2$ ； $0 \leq y \leq 0.5$ ； $2.7 \leq z \leq 3.3$ である。）で表される複合酸化物、一般式： $(L n_p R_q)_2 N i O_r$ （式中、Lnはランタノイド元素であり、Rは、Na、K、Sr、Ca及びBiからなる群から選択された一種又は二種以上の元素であり、 $0.5 \leq p \leq 1.2$ ； $0 \leq q \leq 0.5$ ； $3.6 \leq r \leq 4.4$ である。）で表される複合酸化物、及び一般式： $L n_s M^1_t N i_u M^2_v O_w$ （式中、Lnはランタノイド元素であり、 M^1 はNa、K、Sr、Ca、Bi及びNdからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 はTi、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.5 \leq s \leq 1.2$ ； $0 \leq t \leq 0.5$ ； $0.5 \leq u \leq 1.2$ ； $0.01 \leq v \leq 0.5$ ； $2.8 \leq w \leq 3.2$ である。）で表される複合酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸化物であることを特徴とする熱電変換素子。

【選択図】図14

出願人履歴

3 0 1 0 2 1 5 3 3

20010402

新規登録

5 0 3 0 6 3 7 6 6

東京都千代田区霞が関 1－3－1

独立行政法人産業技術総合研究所